

3. Висновок

За результатами досліджень можна зробити висновок, що органо-силікатні композити вказаного складу можливо використовувати як клейові матеріали. В запропонованих клейових композитах використовується силікат натрію модифікований триетилентетраміном і затвердники - натрій гексафторосилікат, або запропоновані нами естери дикарбонових кислот (біс-

етиленгліколевий естер малеїнової кислоти). Клейові композити на основі силікату натрію, модифікованого триетилентетраміном можуть бути використані для склеювання паперу, картону, шкіри, скла, дерева, кераміки, фарфору. Вони не вимагають спеціальної технології склеювання (висока температура, тиск), легко наносяться на поверхні, що склеюються, і мають малу тривалість склеювання.

Література

1. Сычев М.М. Неорганические клеи / М.М. Сычев. – Л.: «Химия», 1974. – 160с.
2. Козловский А.Л. Клеи для домашнего хозяйства и быта / А.Л. Козловский. – М.:НИИ товаров культурно-бытового назначения, 1969. – 76с.
3. Модифицирование жидких стекол аминами и изучение их свойств/ Н.Е. Королькова, Ю.П. Кудюков, С.В. Семененко и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 3. – С. 109 – 111.
4. Исследование процесса модификации натриевого жидкого стекла триэтилентетраминном / Н.Е. Королькова, Ю.П. Кудюков, С.В. Семененко и др. // Вестник национального технического университета «ХПИ». – 2004. – №32. – С. 147 – 151.
5. Кузьменко М.Я. Вплив природи отверджувача на властивості клейових композицій на основі рідкого скла / М.Я. Кузьменко, В.В. Бугрим, В.В. Бут // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – № 1. – С.165 – 168.
6. Пат. у 2010 02902 Україна, МПК 7 C09D5/10. Отвердживачи для органосилікатних композицій / Шолух Н.Є., Кудюков Ю.П., Ржецкий С.А.; заявник Шолух Н.Є. – № 55048; заявл. 15.03.2010; опубл. 20.12.2010, Бюл. № 23. – 8 с.
7. Пашенко А.А. Вязущие материалы / А.А. Пашенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – Киев.: Вища школа, 1985. – 439 с.

Серед шкідливих газів, що містять відпрацьовані гази автомобілів, викиди хімічних виробництв і енергетичних об'єктів (ТЕЦ, котельні), значне місце посідають оксиди азоту (NO , NO_2 , NO_x). Вони сприяють виникненню смогу, спричиняють задуху, розпад легеневої тканини у людей та тварин

Ключові слова: хемілюмінесцентний газоаналізатор, оксиди азоту, озон

Среди токсичных газов, что входят в состав отработавших газов автомобилей, выбросов химических производств и энергетических объектов (ТЭЦ, котельные), значительное место занимают оксиды азота (NO , NO_2 , NO_x). Они способствуют возникновению смога, вызывают удушье, распад легочной ткани у людей и животных

Ключевые слова: хемилуминесцентный газоанализатор, оксиды азота, озон

Among the toxic gases that are a part of car exhaust, emissions of chemical plants and power plants (CHP, boiler house), a significant place occupy the nitrogen oxides (NO , NO_2 , NO_x). It contributes to the emergence of smog, causes choking, collapses of lung tissue in humans and animals

Keywords: chemoluminescent gas analyzer, nitric oxides, ozone

УДК 543.271.3

МЕТОДИКА ПРОЕКТУВАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ХЕМІЛЮМІНІСЦЕНТНИХ ГАЗОАНАЛІЗАТОРІВ

В.П. Приміський

Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, доцент

Кафедра наукових, аналітичних, екологічних приладів і систем

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

Контактний тел.: 044-521-64-04, 050-352-82-11

E-mail: avtoeko@faust.net.ua

В.М. Івасенко

Провідний спеціаліст

ТОВ „Автокоприлад”

вул. Предславинська, 39, м. Київ, Україна, 03150

Контактний тел.: (044) 502-13-93

E-mail : avtoeco@faust.net.ua

1. Вступ

Складність та плинність процесів утворення оксидів азоту викликає значні труднощі при контролі оксидів азоту інструментальними засобами [1]. Вимірювальна практика враховує наявність оксиду азоту NO та діоксиду азоту NO₂, які в сумі позначаються як NO_x. В більшості технологічних процесів в промислових викидах переважає NO, а діоксид NO₂ додає лише кілька відсотків. Історично з початку робили виміри тільки NO і використовували недисперсний інфрачервоний газоаналізатор (NDIR), потім для врахування NO₂ додали недисперсний ультрафіолетовий газоаналізатор (NDUV). При застосуванні цих методів необхідно було враховувати значний вплив (інтерференцію) вологи в промислових газах, що потребує її конденсації перед подачею на вимірювальні перетворювачі газоаналізаторів.

Для цієї мети застосовуються різні засоби конденсації і поглинання вологи (силікагель, термоелектричні холодильники і т.п.). Видалення вологи приводить до порушення кількісного співвідношення складу промислових газів, що зумовлює значну методичну похибку вимірювань. Тому методи NDIR, NDUV, а також інші відомі (мас-спектрометрія) не дають можливості високоточного виміру оксидів азоту в промислових викидах, особливо в системах автоматичного управління технологічними процесами.

Натомість був розроблений хемілюмінесцентний метод (GLD), який відрізняється більшою чутливістю, стабільністю, широким діапазоном вимірів та неінформативним впливом інших компонентів в промислових газах [2].

2. Розрахункова методика проектування і дослідження хемілюмінесцентних газоаналізаторів

Для хемілюмінесцентних ГА оксидів азоту створена розрахункова методика визначення основних параметрів:

- просторового коефіцієнту K реакційної камери;
- потужності хемілюмінесцентного випромінювання.
- коефіцієнта ефективності перетворення NO₂ в NO

Встановлена інтенсивність хемілюмінесцентного випромінювання на довжину хвилі визначається формулою:

$$I_{\lambda} = (I_{\lambda 0} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]) / [\text{M}], \quad (1)$$

де [NO], [O₃], [M] — концентрації NO, O₃, і ін. молекул, які знаходяться у суміші; I_{λ0} — співвідношення констант швидкостей хемілюмінесцентної реакції.

Якщо проінтегрувати I_λ по λ і врахувати площину поверхні реакційної камери, отримаємо потужність випромінювання хемілюмінесцентної реакції:

$$\begin{aligned} P &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda} d_{\lambda} \cdot S_{pk} = S_{pk} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left((I_{\lambda 0} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]) / [\text{M}] \right) d_{\lambda} = \\ &= S_{pk} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] / [\text{M}] \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda 0} d_{\lambda} \end{aligned} \quad (2)$$

Розроблена розрахункова методика визначення інтегральної чутливості ФЕП для реального джерела випромінювання, створені розрахункові алгоритми вибору основних конструктивних елементів газоаналізаторів.

Визначено, що найбільш прийнятним з критерію максимальної чутливості сприйняття хемілюмінесцентного випромінювання при мінімальній концентрації оксиду є фотоелектронні примножувачі — ФЕП. На рис. 1 наведена експериментальна спектральна характеристика ФЕП типу ФЕУ-84-3, з якої видно, максимум чутливості ФЕП досягається на довжині хвилі випромінювання в діапазоні 0,4÷0,8 мкм.

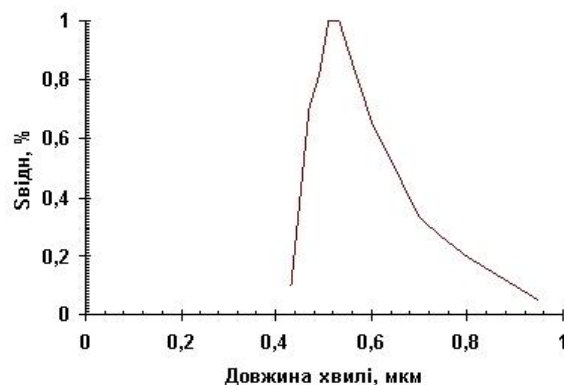


Рис. 1. Відносна спектральна характеристика S(λ) ФЕП

Зв'язок між характеристиками ФЕП по реальному і еталонному випромінюванню має вираз:

$$S_{ET} = S_{\max}(\lambda) = \frac{\int_0^{\infty} \Phi_{ET}(\lambda) \cdot S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi_{ET}(\lambda) d\lambda} = S_{\max}(\lambda) \cdot K_{ET} \quad (3)$$

$$S_p = S_{\max}(I) = \frac{\int_0^{\infty} \Phi_p(\lambda) \cdot S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi_p(\lambda) d\lambda} = S_{\max}(\lambda) \cdot K_p \quad (4)$$

де S_{max}(λ) — максимальна спектральна чутливість ФЕП, K_{ET} і K_p — коефіцієнти використання ФЕП по еталонному і реальному випромінюванню відповідно.

В результаті експериментальних досліджень підтверджені розрахункові дані про те, що мінімальна концентрація оксиду азоту, яку може зафіксувати ФЕП по пороговому рівню випромінювання становить 0,0002±0,0003 об.%.

На основі створених розрахункових методик і з урахуванням, оптимального вибору структурної схеми ГА вперше розроблено серія промислових ГА 344 ХЛ01, 344 ХЛ10, 344 ХЛ14 для виміру концентрації оксидів азоту в межах 0 — 5000 ppm [3,4].

3.Методика метрологічної перевірки коефіцієнта перетворення $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$

Контроль метрологічних параметрів газоаналізаторів в режимі NO відповідає, в основному, звичайним вимогам та процедурам, прийнятим в Україні.

Для оцінки коефіцієнта ефективності перетворення NO_2 в NO використовується спеціально розроблена методика, яка потребує відповідного обладнання. На рис.2 і 3 наведені структурна схема перевірки за такою процедурою:

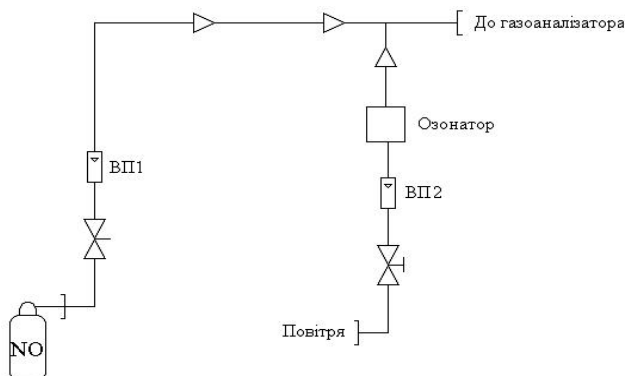


Рис.2. Газова схема перевірки перетворення $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$

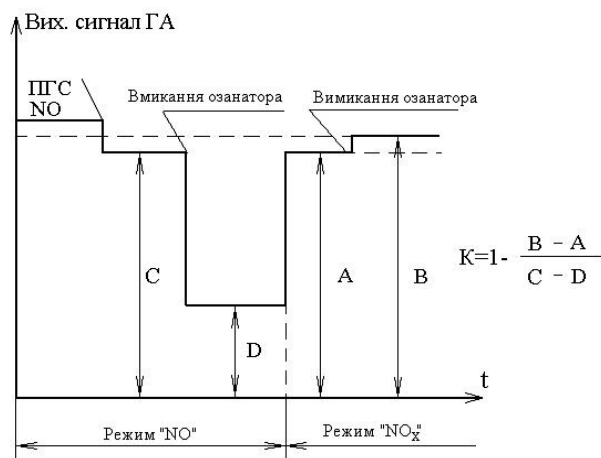


Рис. 3. Вихідний графік перетворення $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$

1. Спочатку газоаналізатор переводять в режим виміру " NO " і на найбільшому діапазоні вимірювань згідно інструкції заводу-виробника тариують газоаналізатор повірочною газовою сумішшю з балону, при концентрації повірочного NO близькій до 80-90% діапазону.

2. За допомогою Т-образного, газового з'єднувача до потоку повірочного газу з балону додають чисте повітря яке попередньо проходить через відключений озонатор. Таким чином на вхід газоаналізатора надходить розбавлена повітрям повірочна суміш. Повітря додається в кількості, яка зменшує концентрацію повірочного газу на 10-12%. Відповідні результати виміру газоаналізатора – С фіксуються.

3. Вмикається озонатор для отримання озону з кисню повітря. Вироблений озон вступає в Т-образному з'єднувачі з розбавленою повірочною концентрацією NO і часткове переводить молекули NO в молекули NO_2 . Таким чином концентрація NO ще раз знижується, але вже за рахунок переведення частини NO в NO_2 , при цьому озонатор виробляє таку кількість озону, яка зв'язує не всі молекули NO , а тільки 70-80% концентрації повірочного газу згідно п. 1. Відповідне зниження концентрації NO до 15-20% свого початкового значення фіксується газоаналізатором, показання – D. Газоаналізатор не реагує на утворені молекули NO_2 тому, що знаходиться в режимі виміру тільки NO .

4. Газоаналізатор перемикають в режим виміру " NO_x ". В цьому режимі вхідна газова суміш з молекул NO і NO_2 проходить через каталізатор на якому відбувається відновлення NO_2 в NO і відповідно зростає загальна концентрація NO за рахунок добавлення відновлених молекул NO_2 . Покази газоаналізатора збільшуються до значення А, яке фіксують,

5. Озонатор вимикають, при цьому фактично припиняється утворення молекул NO_2 і на вхід газоаналізатора діє суміш розбавленого повірочного газу по п. 2, але сам газоаналізатор знаходиться в режимі виміру NO_x і газ на відміну від п. 2 проходить через каталізатор

6. Отримані значення (А),(В),(С),(D) достатні для розрахунку коефіцієнта ефективності. Однак, треба ще переконатись в тому що повірочний газ NO для юстировки газоаналізатора не містив в собі значної кількості NO_2 . Для цього при вимкненому озонаторі припиняють подачу повітря, яке мало місце по п.2. Покази газоаналізатора мають перевищувати початковий відлік по п.1 не більше 5% за рахунок наявності NO_2 , які в режимі " NO " не фіксуються,

7. Коефіцієнт ефективності перетворювача NO_x розраховується по формулі:

$$K_{\text{эф.}}(\%) = \left(1 - \frac{B - A}{C - D}\right) \cdot 100$$

8. Ефективність перетворювача повинна бути не нижче 95%.

Наявність окремого від газоаналізатора генератора озону дозволяє проводити додаткову контрольну операцію, яка має засвідчити відсутність впливу внутрішнього генератора озону на статичну характеристику газоаналізатора на великих діапазонах. Як вже відзначалось вище кількість озону, який виробляється внутрішнім генератором озону, має бути достатньою, аби забезпечити такі характеристики як лінійність і навіть швидкодія та чутливість, бо наявна кількість озону обмежує можливий струм газу з оксидами азоту через реакційну камеру. Для операції контролю необхідно поставити у канал подачі повітря (або кисню) до внутрішнього генератора озону додатковий генератор озону [5]. Додаткова кількість озону при вмиканні додаткового генератора озону не повинна позначатися на результатах вимірів в обумовлених межах.

Розроблена і атестована методика перевірки коефіцієнта перетворення NO_2 в NO дозволяє застосовувати хемілюмінесцентний метод, як найбільш перспективний для створення високоточних, надійних приладів для виміру концентрацій оксидів азоту в

промислових газів, відпрацьованих газах автомобілів, літаків, тепловозів, морських і річкових теплоходів

Висновки

Підсумовуючи основні технічні проблеми, пов'язані з вимірами оксидів азоту, слід зауважити, що це комплексні питання, в яких зійшлись, як складні фізико-хімічні процеси і особливості хемілюмінесцентного методу газового аналізу, так і структурно-схемні, конструктивні рішення при проектуванні самих газоаналізаторів. Газоаналізатори повинні забезпечити високий рівень метрологічних ха-

рактеристик, а їх досягнення потребує вирішення гами науково-технічних проблем:

- створення низькотемпературних високо селективних каталізаторів відновлення $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$;
- розроблення потужних генераторів озону;
- застосування малогабаритних інфрачервоних напівпровідникових сенсорів;
- зниження похибки атестації повірочних газових сумішей з NO_x , до рівня 1-3% (зараз вона коливається в межах 5-7 %).

Всі ці згадані і ряд інших питань потребують комплексних досліджень приладобудівників, хіміків-аналітиків і метрологів.

Література

1. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций [Текст] : учеб. пособие / А.И.Абрамов, Д.П.Елизаров, А.Н.Ремезов и др.; под общ. Ред. А.С.Седлова. — М.: Издательство МЭИ, 2001. — 378с.
2. Приміський В.Ф. Хемілюмінесцентні газоаналізатори оксидів азоту, принципи побудови [Текст]//Измерения, контроль, автоматизация (ИКА).— 1989.№ 1.— С. 22—30.
3. Патент 27680 України, МПК G01N21/76. Автоматичний хемілюмінесцентний газоаналізатор [Текст] / Міхальчевський В.Г., Приміський В.П., Цукатова Л.А. (Україна).—4268054; заявл. 25.06.1987; опубл. 15.09.2000, Бюл. № 4.—4с
4. Патент 27678 України, МПК G01N 21/76. Хемілюмінесцентний газоаналізатор [Текст] / Приміський В.П. (Україна).—3845076; заявл.16.01.1985; опубл. 15.09.2000, Бюл. № 4.— 4с.
5. Патент 5147 України, МПК C01B 13/13. Генератор озону [Текст]/ Приміський В.П. (Україна).— 4737107; заявл. 13.09.89; опубл. 28.12.1994, Бюл. № 7-1